

5

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Januar 2002 (24.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/05769 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A61K 7/42**,  
7/48, 7/02
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/07983
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Juli 2001 (11.07.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 34 332.5 14. Juli 2000 (14.07.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **BEIERSDORF AG** [DE/DE]; Unnastrasse 48, 20245  
Hamburg (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GERS-BARLAG**,  
Heinrich [DE/DE]; Kiebitzgrund 11, 25495 Kummer-  
feld (DE). **MÜLLER, Anja** [DE/DE]; Wiesenstrasse
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BEIERSDORF AG**; Unnas-  
trasse 48, 20245 Hamburg (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).
- Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.



WO 02/05769 A1

(54) Title: RENDERING SUNSCREEN AGENTS VISIBLE ON THE SKIN

(54) Bezeichnung: VISUALISIERUNG VON SONNENSCHUTZMITTELN AUF DER HAUT

(57) Abstract: The invention relates to the use of effect pigments with an average particle size of 15 µm to 200 µm for rendering cosmetic and dermatological formulations visible on the skin.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Effektpigmenten mit einer mittleren Partikelgröße von 15 µm bis 200 µm zur Sichtbarmachung von kosmetischen und dermatologischen Formulierungen auf der Haut.

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

5

## Beschreibung

### Visualisierung von Sonnenschutzmitteln auf der Haut

10

Die vorliegende Erfindung betrifft Verwendung von Pigmenten zur Sichtbarmachung von kosmetischen und dermatologischen Formulierungen, insbesondere kosmetischen und dermatologischen Lichtschutzformulierungen auf der Haut.

- 15 Neben den positiven Auswirkungen des Sonnenlichtes, wie dem allgemeinen Wohlbefinden, der Bildung von Vitamin D3 und der Aknebehandlung, gibt es auch negative Auswirkungen, denen es entgegenzuwirken gilt.

Setzt man die Haut zu lange der Sonne oder einer künstlichen Strahlenquelle aus, so  
20 entwickelt sich nach einer Latenzzeit von 2 bis 3 Stunden eine gegen die unbestrahlte Haut stark abgegrenzte Hautrötung, das Erythema solare. Bei dem so entstehenden Sonnenbrand unterscheidet man zwischen

- 1. Grad: Erythem (Rötung, Wärmegefühl)  
klingt nach 2 bis 3 Tagen wieder ab und verschwindet unter gleichzeitig zunehmender Pigmentierung,  
25
- 2. Grad: Blasenbildung  
auf der Haut bilden sich Blasen mit Brennen und Jucken, die Oberhaut wird flächig abgestoßen
- 3. Grad: Zellschädigung  
30 es treten tiefgehende Zellschädigungen auf, der Körper reagiert mit Fieber, die Oberhaut wird großflächig abgestoßen.

Der 2. und 3. Grad werden auch als Dermatitis solare bezeichnet.

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

2

Die Bildung des Erythems ist abhängig von der Wellenlänge. Der Erythembereich des UV-B liegt zwischen 280 nm und 320 nm.

Etwa 90 % der auf die Erde gelangenden ultravioletten Strahlung besteht aus UV-A-Strahlen mit einer Wellenlänge zwischen 320 nm und 400 nm. Während die UV-B-Strahlung in Abhängigkeit von zahlreichen Faktoren stark variiert (z. B. Jahres- und Tageszeit oder Breitengrad), bleibt die UV-A-Strahlung unabhängig von jahres- und tageszeitlichen oder geographischen Faktoren Tag für Tag relativ konstant. Gleichzeitig dringt der überwiegende Teil der UV-A-Strahlung in die lebende Epidermis ein, während etwa 70 % der UV-B-Strahlen von der Hornschicht zurückgehalten werden.

Man hat lange Zeit fälschlicherweise angenommen, daß die langwellige UV-A-Strahlung nur eine vernachlässigbare biologische Wirkung aufweist und daß dementsprechend die UV-B-Strahlen für die meisten Lichtschäden an der menschlichen Haut verantwortlich seien. Inzwischen ist allerdings durch zahlreiche Studien belegt, daß UV-A-Strahlung im Hinblick auf die Auslösung photodynamischer, speziell phototoxischer Reaktionen und chronischer Veränderungen der Haut weitaus gefährlicher als UV-B-Strahlung ist. Auch kann der schädigende Einfluß der UV-B-Strahlung durch UV-A-Strahlung noch verstärkt werden.

Der Sonnenbrand bzw. das Lichterythem sind die akuten Erscheinungsformen der Lichteinwirkung. Darüber hinaus zeigt sich aber an besonders stark exponierten Hautpartien (Gesicht, Nacken, Hände) mit zunehmendem Alter aufgrund der damit in Zusammenhang stehenden hohen Gesamtdosis eine durch Strahlung hervorgerufene (aktinische) Veränderung der Haut. Die auffälligste chronische Lichtschädigung der Haut ist die aktinische oder senile Elastose. Makroskopisch äußert sie sich in einer Verdickung und Vergröberung der Haut, Faltenbildung, Verlust der Elastizität, Auftreten von gelblich durchscheinenden Einlagerungen und unregelmäßigen Pigmentanhäufungen. Die Oberhaut wird stellenweise dünn und zeigt warzige Wucherungen, die Lederhaut verliert ihre Elastizität und Spannung, das Wasserbindungsvermögen wird verringert. Zu den chronischen Lichtschäden, die als Spätfolgen auftreten, gehören ferner das maligne Melanom und im letzten Stadium die aktinische Keratose.

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

3

Da die Beiträge der verschiedenen Wellenlängenbereiche des UV-Lichtes noch nicht vollständig geklärt sind, ist vorbeugender Schutz sowohl für den UV-A als auch den UV-B-Bereich, beispielsweise durch Auftrag von Lichtschutzfiltersubstanzen in Form einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung auf die Haut, von entscheidender Bedeutung. Kosmetische Zubereitungen sollten die kritischen UV-A-Strahlen grundsätzlich stark absorbieren, nicht nur zum Schutz empfindlicher Haut beim Sonnenbaden, sondern auch für den allgemeinen Schutz bis hin zur Anwendung in einer normalen Hautcreme, da Hautalterung und Risiko des Hautkrebses wesentlich von diesem Teil des UV-Lichtes beeinflusst werden.

10

Der Nutzen eines Sonnenschutzpräparates besteht darin, die Zeit zu verlängern, die ein Verbraucher in der Sonne verbleiben kann, ohne Lichtschäden davonzutragen. Dabei sollte die Filterwirkung insbesondere für den UV-B-Bereich der individuellen Empfindlichkeit der Verbrauchers und der Intensität der Sonnenbestrahlung angepaßt sein.

15

Die Schwächung der Intensität des eingestrahnten Lichts und damit die Wirksamkeit einer Sonnenschutzformulierung sind unter anderem abhängig von der Schichtdicke der aufgetragenen Filtersubstanz. Mit steigender Schichtdicke erhöht sich auch die Wirksamkeit eines Sonnenschutzmittels. Es ist deshalb nur begrenzt möglich, durch Erhöhung der Konzentration der UV-Filtersubstanz den Lichtschutzfaktor zu erhöhen. Besonders bei dünnflüssigen Zubereitungen wie Ölen oder alkoholischen Lösungen ist es darüber hinaus notwendig, ab einer gewissen Grenzkonzentration an Filtersubstanz auch die Viskosität der Formulierung und damit die erreichbare Schichtdicke auf der Haut zu erhöhen.

25

Die mit einer speziellen Grundlage erreichte Schichtdicke ist ein sehr wichtiges Kriterium im Lichtschutz. Im allgemeinen nimmt der Lichtschutzfaktor in der Reihenfolge Öl < alkoholische Lösung < flüssige Emulsion < Creme < Paste zu. Ein weiterer wichtiger Parameter in diesem Zusammenhang ist ferner die Haftfähigkeit bzw. Wasserfestigkeit der Formulierungen auf der Haut. Die meisten Sonnenschutzmittel werden in Wassernähe oder bei sportlicher Betätigung (Schwitzen) angewendet. Ein wasserfestes Sonnenschutzmittel kann den Anwender nicht nur während des Badens, sondern auch nach dem Baden vor Sonnenbrand schützen, sofern es nicht zu stark abgewaschen wird.

30

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

4

Der Stand der Technik kennt selbstverständlich eine Vielzahl verschiedener Lichtschutzformulierungen mit den unterschiedlichsten Lichtschuttfaktoren und Anwendungseigenschaften. Nachteil dieser üblichen Sonnenschutzmittel ist, daß der Anwender nach dem Eincremen weder erkennen kann, ob er alle der Strahlung ausgesetzten Körperteile mit einer schützenden Schicht bedeckt hat noch ob die Abdeckung der Haut in ausreichendem Maß erfolgt ist, d. h. ob die Schichtdicke ausreichend gewählt wurde. Ein weiterer Nachteil ist, daß der Anwender nicht verfolgen kann, wie sich die Schichtdicke des Sonnenschutzmittels verändert, beispielsweise durch Kontakt mit Wasser oder mechanische Belastungen wie Abtrocknen etc., und wann dementsprechend ein neues Eincremen erforderlich geworden ist.

Dies kann im schlimmsten Fall zu einer verringerten Schutzwirkung der Produkte führen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war dementsprechend, den Nachteilen des Standes der Technik abzuhelpen und Möglichkeiten zu finden, kosmetische und dermatologische Formulierungen, insbesondere kosmetische und dermatologische Sonnenschutzformulierungen auf der Haut zu visualisieren und so die Auftragung eines gleichmäßigen Films auf die Haut zu erleichtern.

Es war überraschend und für den Fachmann in keiner Weise vorhersehbar, daß die Verwendung von Effektpigmenten mit einer mittleren Partikelgröße von 15 µm bis 150 µm zur Sichtbarmachung von kosmetischen und dermatologischen Formulierungen auf der Haut den Nachteilen des Standes der Technik abhelfen würde.

Zwar kennt der Stand der Technik Lichtschutzzubereitungen mit einem Gehalt an Pigmenten. Dabei dienen die Pigmente als sogenannte physikalische UV-Filter, welche das einfallende Licht reflektieren und so eine Lichtschutzwirkung entfalten. Allerdings werden Zubereitungen dieser Art so formuliert, daß sie transparent und auf der Haut nicht sichtbar sind, da das sogenannte Weißeln (die physikalischen Filter sind in der Regel anorganische Metalloxide) aus kosmetischer Sicht unerwünscht ist und vom Verbraucher nicht akzeptiert wird. Dementsprechend konnte der Stand der Technik nicht den Weg zur vorliegenden Erfindung weisen.

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

5

Unter Effektpigment sind im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Pigmente zu verstehen, die durch Lichtreflexionen insbesondere unter Sonnenbestrahlung zu einem glitzernenden optischen Effekt (Glitter- oder Glimmereffekt) führen.

- 5 Vorteilhafte Effektpigmente im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Perlglanzpigmente. Bevorzugt sind insbesondere die im folgenden aufgelisteten Arten von Perlglanzpigmenten:

1. Natürliche Perlglanzpigmente, wie z. B.
  - „Fischsilber“ (Guanin/Hypoxanthin-Mischkristalle aus Fischschuppen) und
  - 10 ▪ „Perlmutter“ (vermahlene Muschelschalen)
2. Monokristalline Perlglanzpigmente wie z. B. Bismutoxychlorid ( $\text{BiOCl}$ )
3. Schicht-Substrat Pigmente: z. B. Glimmer / Metalloxid

- 15 Basis für Perlglanzpigmente sind beispielsweise pulverförmige Pigmente oder Ricinusöldispersionen von Bismutoxychlorid und/oder Titandioxid sowie Bismutoxychlorid und/oder Titandioxid auf Glimmer. Auch solche Pigmente sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung. Insbesondere bevorzugt ist z. B. das unter der CIN 77163 aufgelistete Glanzpigment.

- 20 Vorteilhaft sind ferner beispielsweise die folgenden Perlglanzpigmentarten auf Basis von Glimmer/Metalloxid:

| Gruppe                               | Belegung / Schichtdicke                | Farbe      |
|--------------------------------------|--|------------|
| <b>Silberweiße Perlglanzpigmente</b> | $\text{TiO}_2$ : 40 – 60 nm            | silber     |
| <b>Interferenzpigmente</b>           | $\text{TiO}_2$ : 60 – 80 nm            | gelb       |
|                                      | $\text{TiO}_2$ : 80 – 100 nm           | rot        |
|                                      | $\text{TiO}_2$ : 100 – 140 nm          | blau       |
|                                      | $\text{TiO}_2$ : 120 – 160 nm          | grün       |
| <b>Farbglanzpigmente</b>             | $\text{Fe}_2\text{O}_3$                | bronze     |
|                                      | $\text{Fe}_2\text{O}_3$                | kupfer     |
|                                      | $\text{Fe}_2\text{O}_3$                | rot        |
|                                      | $\text{Fe}_2\text{O}_3$                | rotviolett |
|                                      | $\text{Fe}_2\text{O}_3$                | rotgrün    |
|                                      | $\text{Fe}_2\text{O}_3$                | schwarz    |
| <b>Kombinationspigmente</b>          | $\text{TiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3$ | Goldtöne   |
|                                      | $\text{TiO}_2 / \text{Cr}_2\text{O}_3$ | grün       |

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

6

|  |                                  |          |
|--|----------------------------------|----------|
|  | TiO <sub>2</sub> / Berliner Blau | tiefblau |
|  | TiO <sub>2</sub> / Carmin        | rot      |

Besonders bevorzugt sind z. B. die von der Firma Merck unter den Handelsnamen Timiron, Colorona oder Dichrona erhältlichen Perlglanzpigmente.

- 5 Die Liste der genannten Perlglanzpigmente soll selbstverständlich nicht limitierend sein. Im Sinne der vorliegenden Erfindung vorteilhafte Perlglanzpigmente sind auf zahlreichen, an sich bekannten Wegen erhältlich. Beispielsweise lassen sich auch andere Substrate außer Glimmer mit weiteren Metalloxiden beschichten, wie z. B. Silica und dergleichen mehr. Vorteilhaft sind z. B. mit TiO<sub>2</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtete SiO<sub>2</sub>-Partikel
- 10 („Ronaspheren“), die von der Firma Merck vertrieben werden.

- Es kann darüber hinaus von Vorteil sein, gänzlich auf ein Substrat wie Glimmer zu verzichten. Besonders bevorzugt sind Eisenperlglanzpigmente, welche ohne die Verwendung von Glimmer hergestellt werden. Solche Pigmente sind z. B. unter dem Handels-
- 15 namen Sicopearl Kupfer 1000 bei der Firma BASF erhältlich.

- Weiter vorteilhaft können Pigmente der Firma Engelhard/Mearl eingesetzt werden, welche auf Basis von Calcium Natrium Borosilikat mit Titandioxid beschichtet sind. Diese sind unter dem Handelsnamen Reflecks erhältlich. Sie weisen durch ihrer Partikelgröße
- 20 von 40 bis 180 µm zusätzlich zu der Farbe einen Glitzereffekt auf.

- Besonders vorteilhaft sind ferner Effektpigmente, welche unter der Handelsbezeichnung Metasomes Standard / Glitter in verschiedenen Farben (yellow, red, green, blue) von der Firma Flora Tech erhältlich sind. Die Glitterpartikel liegen hierbei in Gemischen mit
- 25 verschiedenen Hilfs- und Farbstoffen (wie beispielsweise den Farbstoffen mit den Colour Index (CI) Nummern 19140, 77007, 77289, 77491) vor.

- Die erfindungsgemäßen Effektpigmente haben vorteilhaft eine mittleren Partikelgröße von 15 µm bis 200 µm, besonders vorteilhaft 50 µm bis 150 µm, insbesondere 100 µm
- 30 bis 150 µm.

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

7

Die Effektpigmente können sowohl einzeln als auch im Gemisch vorliegen sowie gegenseitig miteinander beschichtet sein, wobei durch unterschiedliche Beschichtungsdicken im allgemeinen verschiedene Farbeffekte hervorgerufen werden. Die Gesamtmenge der Pigmente wird vorteilhaft aus dem Bereich von z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 1,0 bis 10 Gew.-% gewählt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die kosmetischen oder dermatologischen Formulierungen im Sinne der vorliegenden Erfindung können bevorzugt neben einer oder mehrerer Ölphasen zusätzlich eine oder mehrere Wasserphasen enthalten und beispielsweise in Form von W/O-, O/W-, W/O/W-, O/W/O- oder weiteren multiplen Emulsionen vorliegen. Solche Emulsionen können vorzugsweise auch eine Mikroemulsion, eine Pickering-Emulsion oder eine sprühbare Emulsion sein.

Die Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung können als flüssige, pastöse oder feste Zubereitungen formuliert werden, beispielsweise als wäßrige oder alkoholische Lösungen, wäßrige Suspensionen, Hydrodispersionen, Oleogele, Salben, Cremes, Gele, Öle, Pulver oder Stifte. In Abhängigkeit von der gewünschten Formulierung können Wirkstoffe in die Grundlagen eingearbeitet werden, die als weitere Komponenten beispielsweise Ölkomponenten, Fette und Wachse, Emulgatoren, anionische, kationische, ampholytische, zwitterionische und/oder nichtionogene Tenside, niedere ein- und mehrwertige Alkohole, Wasser, Konservierungsmittel, Puffersubstanzen, Verdickungsmittel, Duftstoffe, Farbstoffe und Trübungsmittel enthalten.

Die kosmetischen und/oder dermatologischen Formulierungen im Sinne der vorliegenden Erfindung können die für die jeweilige Form üblichen Inhaltsstoffe enthalten und dem kosmetischen und/oder dermatologischen Lichtschutz, ferner zur Behandlung, der Pflege und der Reinigung der Haut und/oder der Haare dienen. Entsprechend können kosmetische oder topische dermatologische Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung – je nach ihrem Aufbau – beispielsweise verwendet werden als Hautschutzcreme, Reinigungsmilch, Sonnenschutzlotion, Nährcreme, Tages- oder Nachtcreme usw. Es ist gegebenenfalls möglich und vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Grundlage für pharmazeutische Formulierungen zu verwenden.



WO 02/05769

PCT/EP01/07983

8

Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

- 5 Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können ferner kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z. B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung.

- 15 Erfindungsgemäß enthalten die Zubereitungen ferner vorteilhaft eines oder mehrere Antioxidantien. Als günstige, aber dennoch fakultativ zu verwendende Antioxidantien können alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden. Es ist dabei vorteilhaft, Antioxidantien als einzige Wirkstoffklasse zu verwenden, etwa dann, wenn eine kosmetische oder dermatologische Anwendung im Vordergrund steht, wie z. B. die Bekämpfung der oxidativen Beanspruchung der Haut. Es ist aber auch günstig, die erfindungsgemäßen Zubereitungen mit einem Gehalt an einem oder mehreren Antioxidantien zu versehen, wenn
- 20 die Zubereitungen einem anderen Zweck dienen sollen, z. B. als Sonnenschutzmittel.

- Besonders vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-,
- 30 Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B. pmol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall)-Che-

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

9

latoren (z. B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactofemin),  $\alpha$ -Hydroxy-  
säuren (z. B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallen-  
extrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren  
und deren Derivate (z. B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Deri-  
5 vate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascor-  
bylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z. B. Vit-  
amin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des  
Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfuryli-  
denglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäu-  
10 re, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Hamsäure und deren Derivate,  
Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>), Selen und  
dessen Derivate (z. B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid,  
Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether,  
Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

15

Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den  
erfindungsgemäßen Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, beson-  
ders bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das  
Gesamtgewicht der Zubereitung.

20

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist  
vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%,  
bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

25 Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder  
die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem  
Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung,  
zu wählen.

30 Günstig sind insbesondere kosmetische und dermatologische Zubereitungen, die in der  
Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorzugsweise enthalten diese neben den er-  
findungsgemäß verwendeten Pigmenten zusätzlich mindestens eine UV-A-Filtersub-  
stanz und/oder mindestens eine UV-B-Filtersubstanz. Solche Formulierungen können,

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

10

obgleich nicht notwendig, gegebenenfalls weitere anorganische Pigmente als UV-Filter-substanzen enthalten.

Bevorzugt sind anorganische Pigmente auf Basis von Metalloxiden und/oder anderen in  
5 Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Metallverbindungen, insbesondere der Oxide des Titans ( $\text{TiO}_2$ ), Zinks ( $\text{ZnO}$ ), Eisens (z. B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Zirkoniums ( $\text{ZrO}_2$ ), Siliciums ( $\text{SiO}_2$ ), Mangans (z. B.  $\text{MnO}$ ), Aluminiums ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Cers (z. B.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ), Mischoxiden der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden.

10 Auch ein zusätzlicher Gehalt an stabilisierend wirkenden Titandioxid- und/oder Zinkoxidpartikeln kann selbstverständlich vorteilhaft sein, ist aber im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht notwendig.

Es ist auch vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindungen, solche kosmetischen und  
15 dermatologischen Zubereitungen zu erstellen, deren hauptsächlicher Zweck nicht der Schutz vor Sonnenlicht ist, die aber dennoch einen Gehalt an UV-Schutzsubstanzen enthalten. So werden z. B. in Tagescrèmes gewöhnlich UV-A- bzw. UV-B-Filtersubstanzen eingearbeitet.

20 Auch stellen UV-Schutzsubstanzen, ebenso wie Antioxidantien und, gewünschtenfalls, Konservierungsstoffe, einen wirksamen Schutz der Zubereitungen selbst gegen Verderb dar.

Vorteilhaft enthalten erfindungsgemäße Zubereitungen Substanzen, die UV-Strahlung  
25 im UV-A- und/oder UV-B-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 15,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel fürs Haar oder die Haut dienen.  
30

Vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Dibenzoylmethanderivate, insbesondere das 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan (CAS-Nr.

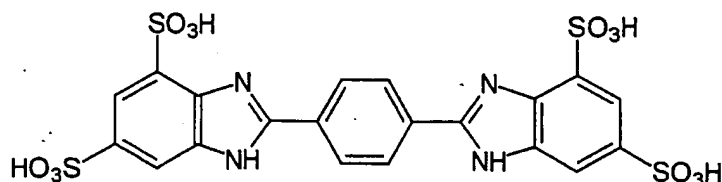
WO 02/05769

PCT/EP01/07983

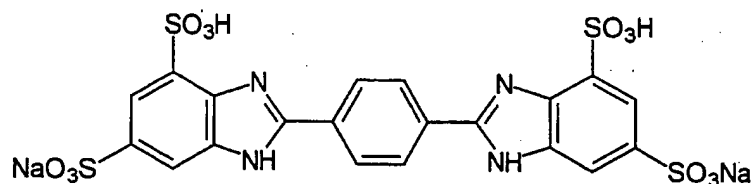
11

70356-09-1), welches von Givaudan unter der Marke Parsol® 1789 und von Merck unter der Handelsbezeichnung Eusolex® 9020 verkauft wird.

Weitere vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen sind die Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazolyl)-  
5 3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure:

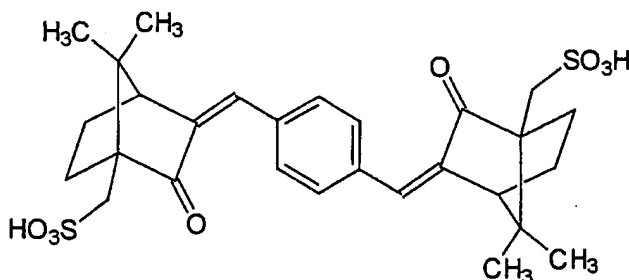


und ihre Salze, besonders die entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze, insbesondere das Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazolyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure-bis-natriumsalz:



10

sowie das 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-borylidenmethyl)-Benzol und dessen Salze (besonders die entsprechenden 10-Sulfato-verbindungen, insbesondere das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), das auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-borylidenmethyl-10-sulfonsäure) bezeichnet wird und sich durch die folgende Struktur  
15 auszeichnet:



Vorteilhafte UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner sogenannte Breitbandfilter, d.h. Filtersubstanzen, die sowohl UV-A- als auch UV-B-Strahlung absorbieren.

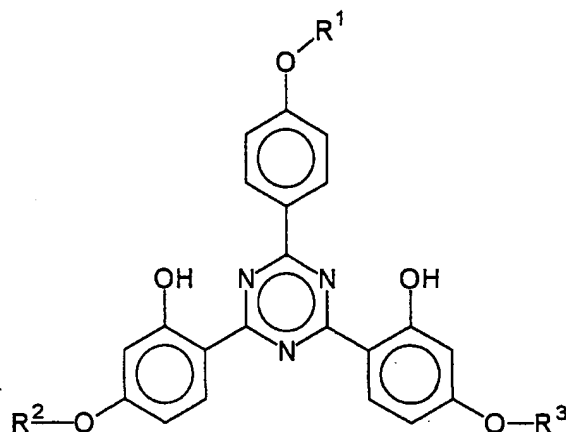
20

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

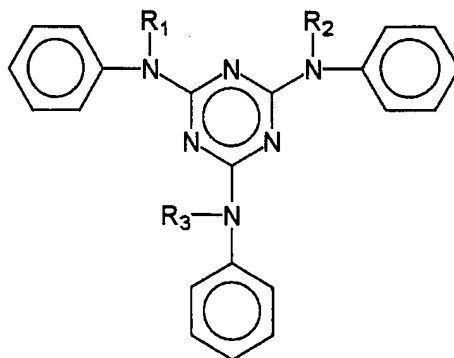
12

Vorteilhafte Breitbandfilter oder UV-B-Filtersubstanzen sind beispielsweise Bis-Resorcinyltriazinderivate mit der folgenden Struktur:



- wobei  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bzw. ein einzelnes Wasserstoffatom darstellen. Insbesondere bevorzugt sind das 2,4-Bis-[[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin (INCI: Aniso Triazin), welches unter der Handelsbezeichnung Tinosorb® S bei der CIBA-Chemikalien GmbH erhältlich ist, und das 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoessäuretris(2-ethylhexylester), synonym: 2,4,6-Tris-[anilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)]-1,3,5-triazin (INCI: Octyl Triazone), welches von der BASF Aktiengesellschaft unter der Warenbezeichnung UVINUL® T 150 vertrieben wird.

Auch andere UV-Filtersubstanzen, welche das Strukturmotiv



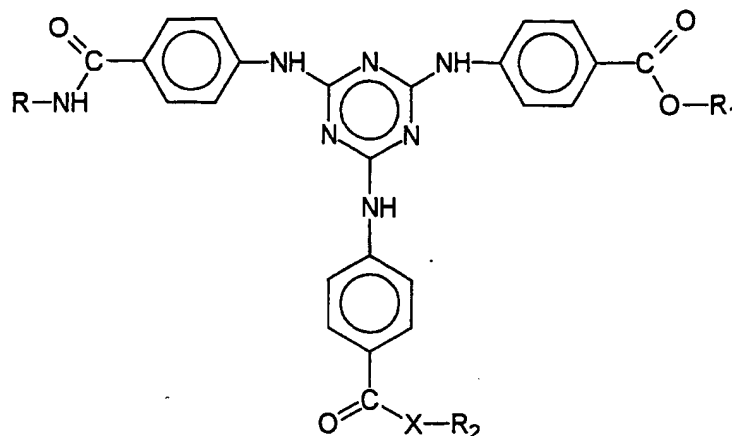
15

aufweisen, sind vorteilhafte UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung, beispielsweise die in der Europäischen Offenlegungsschrift EP 570 838 A1 beschriebenen s-Triazinderivate, deren chemische Struktur durch die generische Formel

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

13

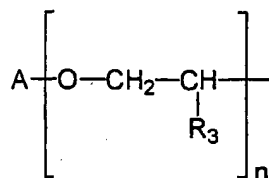


wiedergegeben wird, wobei

R einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- Alkylgruppen, darstellt,

X ein Sauerstoffatom oder eine NH-Gruppe darstellt,

R<sub>1</sub> einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- Alkylgruppen, oder ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, eine Ammoniumgruppe oder eine Gruppe der Formel



bedeutet, in welcher

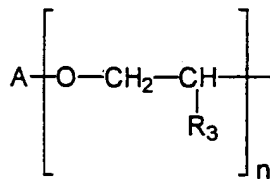
A einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl- oder Arylrest darstellt, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- Alkylgruppen,

R<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt,

n eine Zahl von 1 bis 10 darstellt,

R<sub>2</sub> einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- Alkylgruppen, darstellt, wenn X die NH-Gruppe darstellt, und

einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- Alkylgruppen,



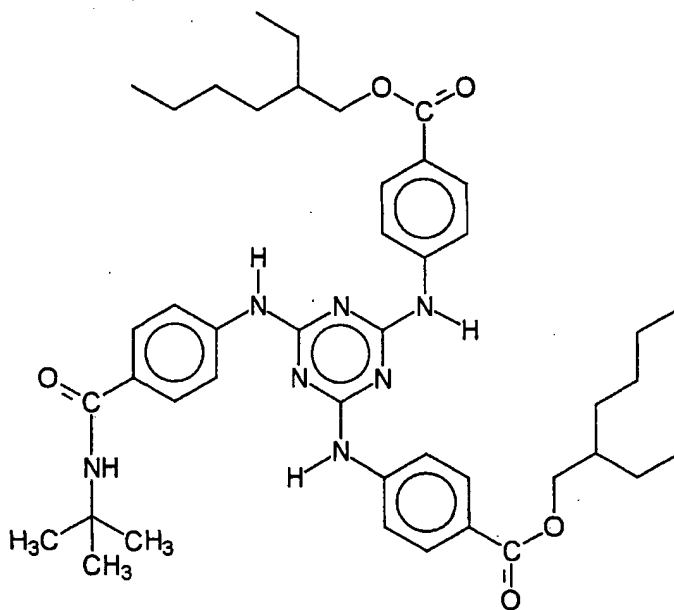
5 A einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl- oder Arylrest darstellt, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- Alkylgruppen,

R<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt,

n eine Zahl von 1 bis 10 darstellt,

10 wenn X ein Sauerstoffatom darstellt.

Besonders bevorzugte UV-Filtersubstanz im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner ein unsymmetrisch substituiertes s-Triazin, dessen chemische Struktur durch die Formel



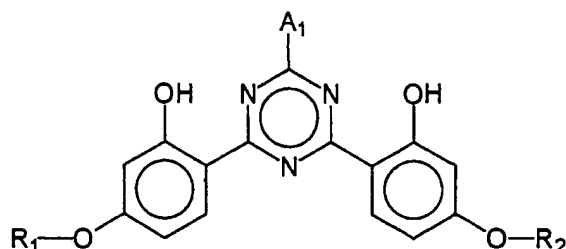
15 wiedergegeben wird, welches im Folgenden auch als Dioctylbutylamidotriazon (INCI: Dioctylbutylamidotriazone) bezeichnet wird und unter der Handelsbezeichnung UVA-SORB HEB bei Sigma 3V erhältlich ist.

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

15

Auch in der Europäischen Offenlegungsschrift 775 698 werden bevorzugt einzusetzende Bis-Resorcinyltriazinderivate beschrieben, deren chemische Struktur durch die generische Formel



5 wiedergegeben wird, wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und A<sub>1</sub> verschiedenste organische Reste repräsentieren.

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner das 2,4-Bis-[[4-(3-sulfonato)-2-hydroxy-propyloxy]-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin Natriumsalz,  
 10 das 2,4-Bis-[[4-(3-(2-Propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-[[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-[4-(2-methoxyethyl-carboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-[[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-[4-(2-ethyl-carboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin,  
 15 das 2,4-Bis-[[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(1-methyl-pyrrol-2-yl)-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-[[4-tris(trimethylsiloxy-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-[[4-(2"-methylpropenyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin und das 2,4-Bis-[[4-(1',1',1',3',5',5',5'-Heptamethylsiloxy-2"-methyl-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin.

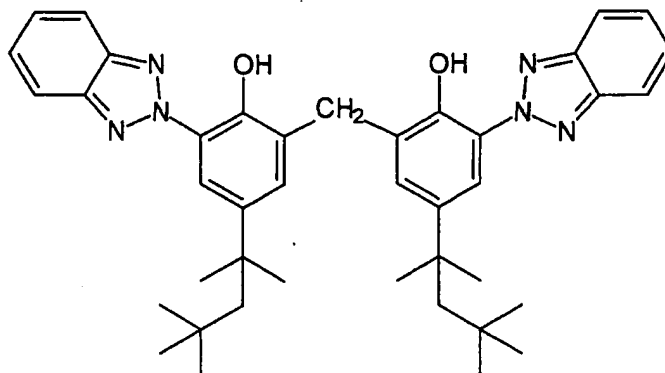
20 Ein vorteilhafter Breitbandfilter im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol), welches durch die chemische Strukturformel



WO 02/05769

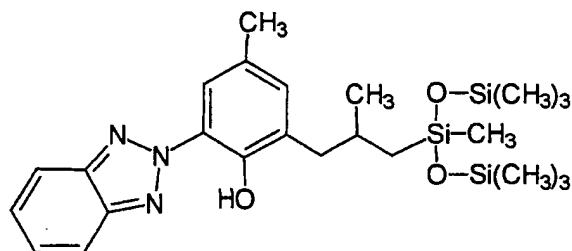
PCT/EP01/07983

16



gekennzeichnet ist und unter der Handelsbezeichnung Tinosorb® M bei der CIBA-Chemikalien GmbH erhältlich ist.

- 5 Vorteilhafter Breitbandfilter im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner das 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-[2-methyl-3-[1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl]-phenol (CAS-Nr.: 155633-54-8) mit der INCI-Bezeichnung Drometrizole Trisiloxane, welches durch die chemische Strukturformel



- 10 gekennzeichnet ist.

Die UV-B-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Vorteilhafte öllösliche UV-B-Filtersubstanzen sind z. B.:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher,
- 4-Aminobenzoessäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoessäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester;
- 2,4,6-Trianiino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin;
- Ester der Benzalmonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmonsäuredi(2-ethylhexyl)ester;

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

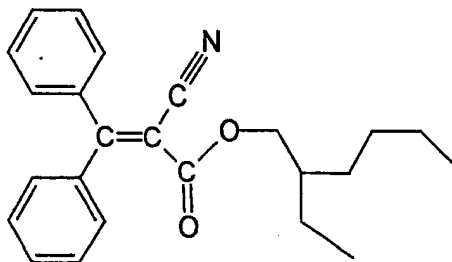
17

- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester,
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon
- 5 ▪ sowie an Polymere gebundene UV-Filter.

Vorteilhafte wasserlösliche UV-B-Filtersubstanzen sind z. B.:

- Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst;
- 10 ▪ Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und deren Salze.

Eine weitere erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwendende Lichtschutzfiltersubstanz ist  
 15 das Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat (Octocrylen), welches von BASF unter der Bezeichnung Uvinul® N 539 erhältlich ist und sich durch folgende Struktur auszeichnet:



Es kann auch von erheblichem Vorteil sein, polymergebundene oder polymere UV-Filter-  
 20 substanz in Zubereitungen gemäß der vorliegenden Erfindung zu verwenden, insbesondere solche, wie sie in der WO-A-92/20690 beschrieben werden.

Ferner kann es gegebenenfalls von Vorteil sein, erfindungsgemäß weitere UV-A- und/oder UV-B-Filter in kosmetische oder dermatologische Zubereitungen einzuarbeiten,  
 25 beispielsweise bestimmte Salicylsäurederivate wie 4-Isopropylbenzylsalicylat, 2-Ethylhexylsalicylat (= Octylsalicylat), Homomenthylsalicylat.

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

18

Die Liste der genannten UV-Filter, die im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

- Gegenstand der Erfindung ist ferner ein kosmetisches Verfahren zur Beurteilung der Auftragsmenge von kosmetischen und dermatologischen Formulierungen auf der Haut dadurch gekennzeichnet, daß man Effektpigmente mit einer mittleren Partikelgröße von 15 µm bis 200 µm, welche in eine kosmetische Zubereitung eingearbeitet sind, auf die Haut aufträgt und anhand des sichtbaren Effekts abschätzt, auf welchen Hautpartien bereits ein Auftrag stattgefunden hat und/oder ob genügend Zubereitung aufgetragen worden ist und/oder wann ein erneutes Auftragen erforderlich geworden ist.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Die Zahlenwerte in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Zubereitungen.

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

19

**Beispiele:****Beispiel 1****O/W-Lotion**

|   | Gew.-%    |
|---|-----------|
| Glycerylstearat SE  | 3,50      |
| Stearinsäure  | 1,80      |
| Glycerin  | 3,00      |
| Cetylstearylalkohol   | 0,50      |
| Octyldodecanol  | 7,00      |
| Dicaprylether   | 8,00      |
| 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoësäure-<br>tris(2-ethylhexylester) | 3,00      |
| Aerosil®  | 1,00      |
| Effektpigment   | 4,00      |
| Carbomer  | 0,20      |
| Natriumhydroxid (45%ig)   | 0,20      |
| Konservierungsmittel  | q.s.      |
| Parfum  | q.s.      |
| Wasser, demin.  | ad 100,00 |

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

20

**Beispiel 2****O/W-Lotion**

|   | Gew.-%    |
|---|-----------|
| Glycerylstearat SE  | 3,00      |
| Stearinsäure  | 2,00      |
| Glycerin  | 10,00     |
| Cetylstearylalkohol   | 0,50      |
| Octyldodecanol  | 6,00      |
| Dicaprylylether   | 8,00      |
| 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltrinitro)-tris-benzoësäure-<br>tris(2-ethylhexylester) | 5,00      |
| Aerosil®  | 0,50      |
| Effektpigment   | 6,00      |
| Carbomer  | 0,20      |
| Natriumhydroxid (45%ig)   | 0,20      |
| Konservierungsmittel  | q.s.      |
| Parfum  | q.s.      |
| Wasser, demin.  | ad 100,00 |

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

21

**Beispiel 3****Hydrodispersionsgel**

|   | Gew.-%    |
|---|-----------|
| Pemulen® TR-1   | 0,50      |
| Ethanol   | 3,50      |
| Glycerin  | 3,00      |
| Dimethicon  | 1,50      |
| Octyldodecanol  | 0,50      |
| Capryl-Caprinsäure-triglycerid  | 5,00      |
| Effektpigment   | 7,00      |
| 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoësäure-<br>tris(2-ethylhexylester) | 5,00      |
| Carbomer  | 0,20      |
| Natriumhydroxid (45%ig)   | 0,55      |
| Konservierungsmittel  | q.s.      |
| Parfum  | q.s.      |
| Wasser, demin.  | ad 100,00 |

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

**Beispiel 4**

**Emulgatorfreie Sonnenlotion SPF 30**

|   | Gew.-%    |
|---|-----------|
| Caprylic/Capric-Triglyderide  | 30,00     |
| 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoësäure-<br>tris(2-ethylhexylester) | 4,00      |
| Methylbenzylidencampher   | 2,00      |
| Ethylhexylsalicylat   | 5,00      |
| Butylmethoxydibenzoylmethan   | 2,00      |
| Eusolex T2000   | 4,00      |
| Aerosil® R972   | 2,00      |
| Effektpigment   | 5,00      |
| Zinkoxid Neutral  | 2,50      |
| Cetylhydroxyethylcellulose  | 0,50      |
| Glycerin  | 10,00     |
| Wasser  | ad 100,00 |

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

23

**Beispiel 5****OW-Creme**

|  | Gew.-%    |
|--|-----------|
| Glycerylstearat SE                             | 3,50      |
| Stearinsäure                                   | 3,50      |
| Butylenglykol                                  | 5,00      |
| Cetylstearylalkohol                            | 3,00      |
| C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> Alkylbenzoate | 10,00     |
| Diethylbutylamidotriazon                       | 4,00      |
| Aerosil®                                       | 3,00      |
| Effektpigment                                  | 10,00     |
| Carbomer                                       | 0,20      |
| Natriumhydroxid (45%ig)                        | 0,35      |
| Konservierungsmittel                           | q.s.      |
| Parfum   | q.s.      |
| Wasser, demin.                                 | ad 100,00 |



WO 02/05769

PCT/EP01/07983

24

**Beispiel 6****W/O-Lotion**

|   | Gew.-%    |
|---|-----------|
| Polyglyceryl-2-Polyhydroxystearat   | 3,50      |
| Polyglyceryl-3-Diisostearat   | 3,50      |
| Butylenglykol   | 5,00      |
| Ceresin   | 3,00      |
| C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> Alkylbenzoate  | 10,00     |
| 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoësäure-<br>tris(2-ethylhexylester) | 4,00      |
| Effektpigment   | 8,00      |
| Vaseline  | 2,00      |
| Natriumhydroxid (45%ig)   | 0,35      |
| Konservierungsmittel  | q.s.      |
| Parfum  | q.s.      |
| Wasser, demin.  | ad 100,00 |

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

25

**Beispiel 7****O/W-Lotion**

|   | Gew.-%    |
|---|-----------|
| Glycerylstearat SE  | 3,50      |
| Stearinsäure  | 1,80      |
| Glycerin  | 3,00      |
| Cetylstearylalkohol   | 0,50      |
| Octyldodecanol  | 7,00      |
| Dicaprylylether   | 8,00      |
| 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoësäure-<br>tris(2-ethylhexylester) | 3,00      |
| Butylmethoxydibenzoylmethan   | 2,00      |
| Methylbenzylidencampher   | 1,00      |
| TiO <sub>2</sub>  | 2,00      |
| Effektpigment   | 5,00      |
| Carbomer  | 0,20      |
| Natriumhydroxid (45%ig)   | 0,20      |
| Konservierungsmittel  | q.s.      |
| Parfum  | q.s.      |
| Wasser, demin.  | ad 100,00 |

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

26

**Beispiel 8****Hydrodispersionsgel**

|   | Gew.-%    |
|---|-----------|
| Acrylat/C <sub>10-30</sub> -Alkyl Acrylat Crosspolymer                              | 0,50      |
| Ethanol   | 3,50      |
| Glycerin  | 3,00      |
| Dimethicon  | 1,50      |
| Octyldodecanol  | 0,50      |
| Capryl-Caprinsäure-triglycerid  | 5,00      |
| Aerosil®  | 2,00      |
| 2,4-Bis-[[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin | 5,00      |
| Butylmethoxydibenzoylmethan   | 2,00      |
| Methylbenzylidencampher   | 1,00      |
| Effektpigment   | 9,00      |
| Carbomer  | 0,20      |
| Natriumhydroxid (45%ig)   | 0,55      |
| Konservierungsmittel  | q.s.      |
| Parfum  | q.s.      |
| Wasser, demin.  | ad 100,00 |

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

27

**Beispiel 9****O/W-Creme**

|  | Gew.-%    |
|--|-----------|
| Glycerylstearat SE                             | 3,50      |
| Stearinsäure                                   | 3,50      |
| Butylenglykol                                  | 5,00      |
| Cetylstearylalkohol                            | 3,00      |
| C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> Alkylbenzoate | 10,00     |
| Uvinul®T150                                    | 4,00      |
| Butylmethoxydibenzoylmethan                    | 2,00      |
| Methylbenzylidencampher                        | 1,00      |
| Effektpigment                                  | 4,00      |
| Carbomer                                       | 0,20      |
| Natriumhydroxid (45%ig)                        | 0,35      |
| Konservierungsmittel                           | q.s.      |
| Parfum   | q.s.      |
| Wasser, demin.                                 | ad 100,00 |

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

28

**Beispiel 10****W/O-Lotion**

|  | Gew.-%    |
|--|-----------|
| Polyglyceryl-2-Polyhydroxystearat              | 3,50      |
| Polyglyceryl-3-Diisostearat                    | 3,50      |
| Butylenglykol                                  | 5,00      |
| Ceresin  | 3,00      |
| C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> Alkylbenzoate | 10,00     |
| Triazin  | 4,00      |
| Effektpigment                                  | 7,00      |
| Butylmethoxydibenzoylmethan                    | 2,00      |
| Methylbenzylidencampher                        | 1,00      |
| TiO <sub>2</sub>                               | 2,00      |
| Vaseline                                       | 2,00      |
| Natriumhydroxid (45%ig)                        | 0,35      |
| Konservierungsmittel                           | q.s.      |
| Parfum   | q.s.      |
| Wasser, demin.                                 | ad 100,00 |

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

29

**Beispiel 11****O/W-Lotion**

|   | Gew.-%    |
|---|-----------|
| Glycerylstearat SE  | 3,00      |
| Stearinsäure  | 2,00      |
| Glycerin  | 10,00     |
| Cetylstearylalkohol   | 0,50      |
| Octyldodecanol  | 7,00      |
| Dicaprylylether   | 8,00      |
| 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoësäure-<br>tris(2-ethylhexylester) | 3,00      |
| Butylmethoxydibenzoylmethane  | 2,00      |
| Aerosil®  | 1,00      |
| Metasomes Standard / Glitter Blue   | 1,00      |
| Carbomer  | 0,20      |
| Natriumhydroxid (45%ig)   | 0,20      |
| Konservierungsmittel  | q.s.      |
| Parfum  | q.s.      |
| Wasser, demin.  | ad 100,00 |

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

30

**Beispiel 12****Hydrodispersionsgel**

|   | Gew.-%    |
|---|-----------|
| Pemulen® TR-1   | 0,50      |
| Ethanol   | 3,50      |
| Glycerin  | 8,00      |
| Dimethicon  | 1,50      |
| Octyldodecanol  | 0,50      |
| Capryl-Caprinsäure-triglycerid  | 5,00      |
| Metasomes Standard / Glitter Yellow   | 5,00      |
| 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoësäure-<br>tris(2-ethylhexylester) | 5,00      |
| Methylbenzylidene Camphor   | 4,00      |
| Octocrylene   | 7,50      |
| Carbomer  | 0,20      |
| Natriumhydroxid (45%ig)   | 0,55      |
| Konservierungsmittel  | q.s.      |
| Parfum  | q.s.      |
| Wasser, demin.  | ad 100,00 |

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

31

**Beispiel 13****Emulgatorfreie Sonnenlotion SPF 30**

|   | Gew.-%    |
|---|-----------|
| Caprylic/Capric-Triglyceride  | 30,00     |
| 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoësäure-<br>tris(2-ethylhexylester) | 4,00      |
| Methylbenzylidencampher   | 2,00      |
| Ethylhexylsalicylat   | 5,00      |
| Butylmethoxydibenzoylmethan   | 2,00      |
| Eusolex T2000   | 4,00      |
| Aerosil® R972   | 2,00      |
| Metasomes Standard / Glitter Green  | 1,50      |
| Zinkoxid Neutral  | 2,50      |
| Cetylhydroxyethylcellulose  | 0,50      |
| Glycerin  | 10,00     |
| Wasser  | ad 100,00 |



WO 02/05769

PCT/EP01/07983

32

**Beispiel 14****W/O-Lotion**

|   | Gew.-%    |
|---|-----------|
| Polyglyceryl-2-Polyhydroxystearat   | 4,50      |
| Polyglyceryl-3-Diisostearat   | 3,00      |
| Butylenglykol   | 5,00      |
| Ceresin   | 3,00      |
| C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> Alkylbenzoate  | 10,00     |
| 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoësäure-<br>tris(2-ethylhexylester) | 4,00      |
| Titanium Dioxide  | 3,00      |
| Metasomes Standard / Glitter Red  | 4,00      |
| Vaseline  | 2,00      |
| Natriumhydroxid (45%ig)   | 0,35      |
| Konservierungsmittel  | q.s.      |
| Parfum  | q.s.      |
| Wasser, demin.  | ad 100,00 |

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

33

**Patentansprüche:**

1. Verwendung von Effektpigmenten mit einer mittleren Partikelgröße von 15 µm bis 200 µm zur Sichtbarmachung von kosmetischen und dermatologischen Formulierungen auf der Haut.  
5
2. Verwendung von Effektpigmenten mit einer mittleren Partikelgröße von 15 µm bis 200 µm zur Sichtbarmachung von kosmetischen und dermatologischen Lichtschutzformulierungen auf der Haut.  
10
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Partikelgröße der Effektpigmente aus dem Bereich von 50 µm bis 150 µm gewählt wird.
- 15 4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die Effektpigmente aus der Gruppe der Perlglanzpigmente gewählt wird/werden.
5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge des oder der Effektpigmente aus dem Bereich von 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-% gewählt wird, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.  
20
6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die kosmetische oder dermatologische Formulierung mindestens eine Substanz enthält, die UV-Strahlung im UV-A- und/oder UV-B-Bereich absorbiert.  
25
7. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die kosmetische oder dermatologische Formulierung weitere anorganische Pigmente enthält, die als UV-Filtersubstanzen dienen.  
30
8. Verfahren zur Beurteilung der Auftragsmenge von kosmetischen und dermatologischen Formulierungen auf der Haut dadurch gekennzeichnet, daß man Effektpigmente mit einer mittleren Partikelgröße von 15 µm bis 200 µm, welche in

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

34

eine kosmetische Zubereitung eingearbeitet sind, auf die Haut aufträgt und anhand des sichtbaren Effekts abschätzt, auf welchen Hautpartien bereits ein Auftrag stattgefunden hat und/oder ob genügend Zubereitung aufgetragen worden ist und/oder wann ein erneutes Auftragen erforderlich geworden ist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 01/07983

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/42 A61K7/48 A61K7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X          | EP 0 898 955 A (MERCK PATENT GMBH)<br>3 March 1999 (1999-03-03)<br>the whole document   | 1-8                   |
| X          | EP 0 962 221 A (SCHERING PLOUGH<br>HEALTHCARE) 8 December 1999 (1999-12-08)<br>page 1, line 12 - line 13<br>page 2, line 17 - line 18; claims 1-6, 19 | 1-6, 8                |
| X          | US 4 205 997 A (EDLER GERHARD ET AL)<br>3 June 1980 (1980-06-03)<br>column 5, line 61 - line 66; claim 7;<br>example 39                               | 1, 3-5, 8             |
| X          | EP 0 723 997 A (TOPY IND)<br>31 July 1996 (1996-07-31)<br>claims 1, 20; examples 32, 33, 37, 38   | 1, 3-5, 8             |
|            | —/—   |                       |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 December 2001

Date of mailing of the international search report

28/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Minas, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
 PCT/EP 01/07983

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A          | WO 95 28912 A (SUNSMART INC ; SUBMICRO<br>ENCAPSULATION TECHNOL (US))<br>2 November 1995 (1995-11-02)<br>page 9, line 3 - line 5; claims 1,3,4<br>----- | 1-8                   |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/07983

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0898955                                | A | 03-03-1999          | EP 0898955 A2              | 03-03-1999          |
|   |   |                     | JP 11116456 A              | 27-04-1999          |
|   |   |                     | US 6187298 B1              | 13-02-2001          |
| EP 0962221                                | A | 08-12-1999          | AU 3225299 A               | 09-12-1999          |
|   |   |                     | AU 4184799 A               | 13-12-1999          |
|   |   |                     | EP 0962221 A1              | 08-12-1999          |
|   |   |                     | JP 11349465 A              | 21-12-1999          |
|   |   |                     | WO 9960995 A1              | 02-12-1999          |
| US 4205997                                | A | 03-06-1980          | DE 2603211 A1              | 04-08-1977          |
|   |   |                     | FR 2339656 A1              | 26-08-1977          |
|   |   |                     | GB 1537986 A               | 10-01-1979          |
|   |   |                     | JP 1102193 C               | 25-06-1982          |
|   |   |                     | JP 52093440 A              | 05-08-1977          |
|   |   |                     | JP 56043069 B              | 08-10-1981          |
|   |   |                     | US 4116628 A               | 26-09-1978          |
| EP 0723997                                | A | 31-07-1996          | JP 8199087 A               | 06-08-1996          |
|   |   |                     | CN 1138069 A , B           | 18-12-1996          |
|   |   |                     | DE 69603034 D1             | 05-08-1999          |
|   |   |                     | DE 69603034 T2             | 21-10-1999          |
|   |   |                     | EP 0723997 A1              | 31-07-1996          |
|   |   |                     | JP 2889837 B2              | 10-05-1999          |
|   |   |                     | JP 8259841 A               | 08-10-1996          |
|   |   |                     | KR 178855 B1               | 01-04-1999          |
|   |   |                     | TW 390901 B                | 21-05-2000          |
|   |   |                     | US 5741355 A               | 21-04-1998          |
| WO 9528912                                | A | 02-11-1995          | US 5733531 A               | 31-03-1998          |
|   |   |                     | AU 2425195 A               | 16-11-1995          |
|   |   |                     | AU 4470599 A               | 28-10-1999          |
|   |   |                     | CA 2188166 A1              | 02-11-1995          |
|   |   |                     | EP 0756478 A1              | 05-02-1997          |
|   |   |                     | JP 10504520 T              | 06-05-1998          |
|   |   |                     | WO 9528912 A1              | 02-11-1995          |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/07983

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/42 A61K7/48 A61K7/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | EP 0 898 955 A (MERCK PATENT GMBH)<br>3. März 1999 (1999-03-03)<br>das ganze Dokument  | 1-8                |
| X          | EP 0 962 221 A (SCHERING PLOUGH<br>HEALTHCARE) 8. Dezember 1999 (1999-12-08)<br>Seite 1, Zeile 12 - Zeile 13<br>Seite 2, Zeile 17 - Zeile 18; Ansprüche<br>1-6, 19 | 1-6, 8             |
| X          | US 4 205 997 A (EDLER GERHARD ET AL)<br>3. Juni 1980 (1980-06-03)<br>Spalte 5, Zeile 61 - Zeile 66; Anspruch 7;<br>Beispiel 39                                     | 1, 3-5, 8          |
| X          | EP 0 723 997 A (TOPY IND)<br>31. Juli 1996 (1996-07-31)<br>Ansprüche 1, 20; Beispiele 32, 33, 37, 38   | 1, 3-5, 8          |
|            | -/-  |                    |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

18. Dezember 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/12/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Minas, S

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCI/EP 01/07983

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |  |                    |
|--|--|--------------------|
| Kategorie*   | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
| A  | WO 95 28912 A (SUNSMART INC ;SUBMICRO<br>ENCAPSULATION TECHNOL (US))<br>2. November 1995 (1995-11-02)<br>Seite 9, Zeile 3 - Zeile 5; Ansprüche<br>1,3,4<br>----- | 1-8                |



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/07983

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0898955   | A | 03-03-1999                    | EP 0898955 A2                     | 03-03-1999                    |
|  |   |                               | JP 11116456 A                     | 27-04-1999                    |
|  |   |                               | US 6187298 B1                     | 13-02-2001                    |
| EP 0962221   | A | 08-12-1999                    | AU 3225299 A                      | 09-12-1999                    |
|  |   |                               | AU 4184799 A                      | 13-12-1999                    |
|  |   |                               | EP 0962221 A1                     | 08-12-1999                    |
|  |   |                               | JP 11349465 A                     | 21-12-1999                    |
|  |   |                               | WO 9960995 A1                     | 02-12-1999                    |
| US 4205997   | A | 03-06-1980                    | DE 2603211 A1                     | 04-08-1977                    |
|  |   |                               | FR 2339656 A1                     | 26-08-1977                    |
|  |   |                               | GB 1537986 A                      | 10-01-1979                    |
|  |   |                               | JP 1102193 C                      | 25-06-1982                    |
|  |   |                               | JP 52093440 A                     | 05-08-1977                    |
|  |   |                               | JP 56043069 B                     | 08-10-1981                    |
|  |   |                               | US 4116628 A                      | 26-09-1978                    |
| EP 0723997   | A | 31-07-1996                    | JP 8199087 A                      | 06-08-1996                    |
|  |   |                               | CN 1138069 A ,B                   | 18-12-1996                    |
|  |   |                               | DE 69603034 D1                    | 05-08-1999                    |
|  |   |                               | DE 69603034 T2                    | 21-10-1999                    |
|  |   |                               | EP 0723997 A1                     | 31-07-1996                    |
|  |   |                               | JP 2889837 B2                     | 10-05-1999                    |
|  |   |                               | JP 8259841 A                      | 08-10-1996                    |
|  |   |                               | KR 178855 B1                      | 01-04-1999                    |
|  |   |                               | TW 390901 B                       | 21-05-2000                    |
|  |   |                               | US 5741355 A                      | 21-04-1998                    |
| WO 9528912   | A | 02-11-1995                    | US 5733531 A                      | 31-03-1998                    |
|  |   |                               | AU 2425195 A                      | 16-11-1995                    |
|  |   |                               | AU 4470599 A                      | 28-10-1999                    |
|  |   |                               | CA 2188166 A1                     | 02-11-1995                    |
|  |   |                               | EP 0756478 A1                     | 05-02-1997                    |
|  |   |                               | JP 10504520 T                     | 06-05-1998                    |
|  |   |                               | WO 9528912 A1                     | 02-11-1995                    |